

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-276668

(43)Date of publication of application : 01.10.1992

(51)Int.Cl.

H01L 33/00
H05B 33/22

(21)Application number : 03-062598

(71)Applicant : NIPPON SHEET GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 04.03.1991

(72)Inventor : KOBAYASHI SHIRO
ENJOJI KATSUHISA
FUJIYASU HIROSHI

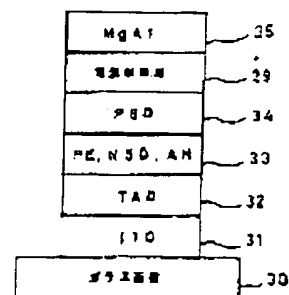
(54) CHARGE INJECTION TYPE ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent a destruction phenomenon due to the concentration of an electric current by a method wherein a current-limiting layer which has fixed a conductive fine powder by using a binder is inserted either between an N-type semiconductor layer or an electron transportation layer and a cathode-side electrode or between a P-type semiconductor layer or a hole transportation layer and an anode electrode.

CONSTITUTION: A light-emitting layer 33 composed of a mixture by fluorescent substances is formed on a hole transportation layer 32. In addition, an electron transportation layer 34 is formed on it by a vapor deposition method. In succession, a paint in which an MnO₂ powder has been dispersed to the mixed solution of a resin with a thinner is coated by using a spraying method and dried. A current-limiting layer 29 whose resistivity and film thickness are prescribed is formed.

Lastly, an MgAl electrode 35 as a cathode-side electrode is formed by an electron-beam vapor deposition method; it is patterned by a photolithographic method. Thereby, a dot-matrix type organic EL element is formed.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the

examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-276668

(43) 公開日 平成4年(1992)10月1日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 33/00	A	8934-4M		
H 0 5 B 33/22		8815-3K		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

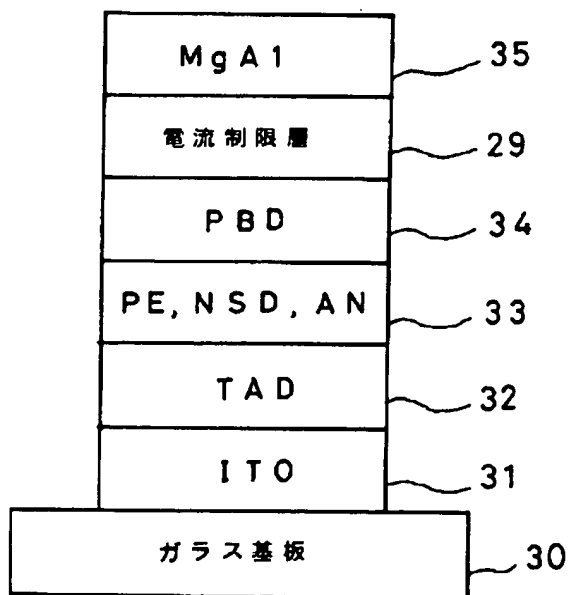
(21) 出願番号	特願平3-62598	(71) 出願人	000004008 日本板硝子株式会社 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号
(22) 出願日	平成3年(1991)3月4日	(72) 発明者	小林 史朗 大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本 板硝子株式会社内
		(72) 発明者	円城寺 勝久 大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本 板硝子株式会社内
		(72) 発明者	藤安 洋 静岡県浜松市遠州浜1丁目33-8
		(74) 代理人	弁理士 大野 精市

(54) 【発明の名称】 電荷注入型エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【目的】 電流集中による破壊が生じにくい電荷注入型エレクトロルミネッセンス素子を提供すること。

【構成】 発光領域と陰極側電極との間にN型半導体層または電子輸送層を有し、かつ、発光領域と陽極側電極との間にP型半導体層または正孔輸送層を有し、陽極側電極と陰極側電極との間に直流電圧を印加して発光領域に電子と正孔を注入し、注入された電子と正孔とが再結合する際に放出されるエネルギーを利用して発光させる電荷注入型エレクトロルミネッセンス素子において、N型半導体層または電子輸送層と陰極側電極との間、または前記P型半導体層または正孔輸送層と陽極側電極との間のいずれか一方に、導電性微粉末をバインダーで固定した電流制限層を挿入した電荷注入型エレクトロルミネッセンス素子。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 発光領域と陰極側電極との間にN型半導体層または電子輸送層を有し、前記発光領域と陽極側電極との間にP型半導体層または正孔輸送層を有し、前記陽極と前記陰極との間に直流電圧を印加することにより発光領域に電子と正孔を注入し、前記電子と前記正孔とが再結合する際に放出されるエネルギーを利用して発光する電荷注入型エレクトロルミネッセンス素子において、前記N型半導体層または電子輸送層と前記陰極側電極との間、または前記P型半導体層または正孔輸送層と前記陽極側電極との間のいずれか一方に、導電性微粉末をバインダーで固定した電流制限層を挿入したことを特徴とする電荷注入型エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電場を印加することにより発光する電荷注入型エレクトロルミネッセンス（以下ELと略す）素子のうち、過電流による破壊が生じにくい安定性の高い電荷注入型EL素子に関する。

【0002】

【従来の技術】電荷注入型EL素子としては、発光ダイオード（以下LEDと略す）と有機ELの2種の発光素子が知られている。これらは、いずれも電子と正孔とが再結合する際に発生するエネルギーを利用して発光するという点で共通のメカニズムを有する素子であるが、構造や発光メカニズムに違いがある。図4は、LEDの構造の一例を示したものである。図4によりLEDの構造と発光メカニズムを説明する。n-GaP:Sから成るN型基板1上には、N型半導体層2としてn-GaP:Teを液層でエピタキシャル成長させ、その上にP型半導体層3としてp-GaP:Zn, Oを液層でエピタキシャル成長させる。電極は、陰極4を前記の半導体膜を成長させたのとは反対側の基板上に形成し、陽極5はP型のp-GaP:Zn, O上に形成する。

【0003】このようにして作製されたLEDは、N型半導体層2とP型半導体層3とで形成されたPN接合面にP側が正になるように数ボルトの電圧を印加すると、正孔が多数存在するP型半導体層内にN型半導体層2より電子が注入される。それらの電子や正孔は、P型半導体層3中のZn, Oの働きにより励起子を形成し、それが再結合する時に赤色の発光が得られる。最近では、このようなLEDを基板上にいくつも平面的に形成し、平板ディスプレイを作製する研究が進んでいる。

【0004】また、LEDのひとつのタイプとして最近注目されているものに量子井戸型発光素子（以下QWDと略す）が挙げられる。これはバンドギャップの異なった複数の半導体の極めて薄い薄膜によって周期構造を形成し、電荷を注入する時のバンドの傾きに依じて電子と正孔のそれぞれの波動関数の局在した空間が重なるように構成して有効にキャリアが再結合することを期待し

たものである。図5はQWDの構造の一例を示したものである。図5を用いてQWDの構造と発光メカニズムを説明する。

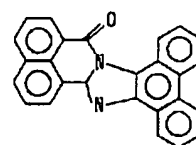
【0005】N型のGaAs基板6上に、基板温度を200～300℃に保ってN型半導体層として5～50オングストロームの厚みのZnSe層7を電子線加熱蒸着法により成膜する。その上にP型半導体層としてZnTe層8を形成するためにZnTeとLi; Pを同時に加熱して蒸発させ、p-ZnTe; Li, P薄膜を5～50オングストローム成膜する。これを複数回（例えば100回）繰り返して膜厚約1000～10000オングストロームの多層薄膜積層体量子井戸発光層9とする。陰極10を半導体膜を成長させたのとは反対側の基板上に形成し、陽極11は多層薄膜積層体量子井戸発光層9上に形成する。この素子においては多層薄膜積層体のGaAs基板6に接するZnSe層7が電子注入層として、また、陽極11と接するp-ZnTe; Li, P層が正孔注入層として機能する。

【0006】このようにして作製されたQWDは、電圧を印加すると陰極から注入された電子の波動関数はn-ZnSe層内の導電帯の底付近に局在化し、陽極から注入された正孔の波動関数はp-ZnTe; Li, P層内の価電子帯の頂付近に局在化する。この量子井戸構造はタイプ1'なので電界のかかっていない状態ではn-ZnSe層内の導電帯の底とp-ZnTe; Li, P層内の価電子帯の頂は空間的には重なっていないが、電界のかかっている状態では図7に模式的に示すように、波動関数はよりエネルギーの低い部分に局在化していくので空間的に同一の位置を占めるようになる。そしてそれらが再結合する時に青色の発光が得られる。

【0007】一方、図6は、有機EL素子の代表的な構成を示している。図6を用いて有機EL素子の基本構造、製造方法および動作メカニズムを説明する。図6においてガラス基板12上に、透明電極13としてITOなどの透明電極材料をスパッタ、真空蒸着法により成膜した後に、フォトリソグラフィの方法を用いて所定の形状にパターニングする。その上に正孔輸送層14として、TADなどの正孔に対し導電性の良い材料をキャスト法、印刷法、蒸着法、ラングミュアプロジェクト法などを用いて成膜する。その上に発光層15として、

【0008】

【化1】

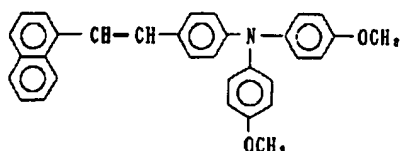


で表せるPEや

【0009】

3

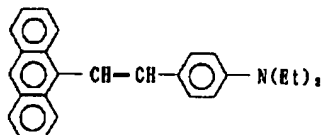
【化2】



で表せるNSDや

【0010】

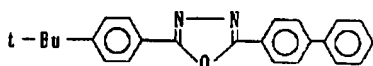
【化3】



で表せるDANなどの蛍光体を正孔輸送層と同様の方法を用いて形成する。続いて発光層15の上に、電子輸送層16として、

【0011】

【化4】



で表せるPBDなどを正孔輸送層と同様な方法で成膜する。その上にMgAl（マグネシウムアルミニウム）などにより上部電極17を真空蒸着法などを用いて成膜し、さらにフォトリソグラフィ法によってパターニングすることによりドットマトリックス型あるいはセグメント型の有機EL素子が完成する。

【0012】駆動は、通常、透明電極を陽極、上部電極を陰極とし、直流のパルス電圧を印加させることで行う。電子は上部電極から電子輸送層を通して、また、正孔は透明電極から正孔輸送層を通して、いずれも発光層に注入され、そこで励起子を生成する。励起子は、発光層内の再結合中心を介して再結合し、発光が得られる。電子輸送層は正孔を、正孔輸送層は電子を通さない性質を持つ方が、キャリアが発光層内に閉じ込められるため発光効率が良くなる。この有機ELでは、発光効率0.5lm/W程度の高発光効率の素子が報告されている。

【0013】このような有機ELは、一般にアモルファス状態での素子を形成するため、大面積の平板型ディスプレイへの応用が容易であり、しかも、衝突励起型EL素子と比べて、低電圧で動作し、しかも高効率の蛍光体の種類が豊富でカラー化も容易であるという特徴があることから、新タイプの平板型ディスプレイとしての応用が期待されている。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の電荷注入型EL素子は、ピンホールなどの膜の欠陥があるとそこに電流が集中し、その際発生するジュール熱に

4

より素子が破壊を起こすという重大な欠点があった。これは、特にディスプレイ等のように大きい面積の素子を製造する場合は非常に重要な問題となる。単に歩留が悪くコストアップの要因になるだけではなく、素子の信頼性を低下させることにもつながる。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明は上記の問題点を解決するためになされたものであって、発光領域と陰極側電極との間にN型半導体層または電子輸送層を有し、前記発光領域と陽極側電極との間にP型半導体層または正孔輸送層を有し、前記陽極と前記陰極との間に直流電圧を印加することにより発光領域に電子と正孔を注入し、前記電子と前記正孔とが再結合する際に放出されるエネルギーを利用して発光する電荷注入型エレクトロルミネッセンス素子であって、前記N型半導体層または電子輸送層と前記陰極側電極との間、または前記P型半導体層または正孔輸送層と前記陽極側電極との間のいずれか一方に、導電性微粉末をバインダーで固定した電流制限層を挿入したことを特徴とする電荷注入型エレクトロルミネッセンス素子である。

【0016】前記電流制限層としては、 $3 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ から $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗率を有する導電性微粉末をバインダー樹脂等を用いて固められる。ゴミやほこりなどの混入によりピンホール等の欠陥を生じにくくし、また、抵抗体が無数の点接触の集まりから成るようにするために $1 \mu\text{m}$ 以上の膜厚に固めるのが好ましい。また、厚みの上限は $200 \mu\text{m}$ 以下とするのが好ましい。

【0017】導電性微粉末としては、CuをコートしたZnS、MnO₂、PbS、CuO、PbO、Tb₄O₇、Eu₂O₃、PrO₂、カーボン、チタン酸バリウムなどが、単体、あるいは、混合物の形で用いられる。コントラストを上げるために、黒色または暗色の物質が好んで使われる。導電性微粉末の粒径は、 $1 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、さらに望ましくは $0.2 \mu\text{m}$ 以下であると良い。

【0018】バインダーには、例えば、ビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、セルロース系樹脂、ポリウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、メラミン系樹脂、シリコン系樹脂、尿素系樹脂などが挙げられるが、特に水酸基、カルボキシル基、スルホニル基、ニトロ基などの極性基や、エポキシ基、イソシアヌル基、シラノール基などの反応性基を有した樹脂が好適に用いられる。また、粉体とバインダーとして用いられる樹脂の体積混合比率は、粉体：バインダー樹脂で、2：8～6：4の範囲にあることが好ましい。対象となる電荷注入型EL素子としては、LED、QWD、有機EL等とくに限定されるものではない。

【0019】

【作用】微粉末をバインダーで固定した電流制限層は、膜が厚いのでゴミやほこりなどの混入によりピンホール

5

等の欠陥が生じにくく、また、その層の中の抵抗体は無数の点接触の集まりから成っている。そのためピンホール等の欠陥が本発明にかかる電流制限層では生じにくい。また、電流制限層の下の子部分に欠陥があり、その領域に相当する電流制限層部分に局所的に電流が集中しても、まず、一番抵抗の高い点接触部分が発熱し、その周辺のバインダーが膨脹あるいは分解とガス化を起こし、点接触部分での微粉末同士の接触が離れることによりその部分の抵抗が大きくなり、電流を減少させ、ジュール熱による破壊を未然に防ぐ作用がある。

【0020】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明する。図1、図2、図3は、それぞれ本発明の電荷注入型エレクトロルミネッセンス素子の実施例1、2、3の一部断面図で、図4、図5、図6は従来の技術の電荷注入型エレクトロルミネッセンス素子の一部断面図である。

実施例1

p-GaNから成るN型基板24上に、ジメチルZnとセレン化水素を種原料に用いて、有機金属化合物の熱分解反応を利用したmetal organic chemical vapor deposition法（以下MOCVD法と略す）によりP型半導体層としてp-ZnSe:Li層25を50nm、続いてその上にN型半導体層としてn-ZnSe:I層26を50nmの膜厚でエピタキシャル成長させた。続いて、MnO₂粉末を樹脂とシンナーからなる混合液に分散させた塗料をスプレー法を用いて塗布、乾燥させ、抵抗率が $1.5 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ で膜厚が20 μm の電流制限層29を形成し、その上に陽極側電極として、AuZn（金亜鉛）層28を電子ビーム蒸着法で100nmの膜厚で成膜した。最後に陰極側電極として、AuSi（金シリコン）層27を半導体膜を成長させたのとは反対側の基板上に形成した。このようにして作製されたLEDは、N型半導体層とP型半導体層とで形成されたPN接合面に数十Vの電圧を印加すると、P型半導体層内に多数存在する正孔にN型半導体層より電子が注入され、それらが再結合する時に、青色の発光が得られる。作製したn-ZnSe:I層26の抵抗率は $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度であり、抵抗が大きいためこのN型半導体層には大きな電界がかかる。従来の電流制限層がない場合には、N型半導体層の部分に存在する微少な欠陥が引金となって破壊を起こすことが多かったが、本実施例では、電流制限層の効果により、全く破壊が起こらなかった。

【0021】実施例2

透明なガラス基板30（商品名corning 7059ガラス）上に、透明電極31としてITO（錫ドーパ酸化インジウム）を反応性スパッタ法を用いて約500nmの厚さに成膜した後、フォトリソグラフィ法により1mm当り5本のピッチでストライプ状にパターニングした。次に基板温度を280℃に保ってP型半導体層32

6

としてZnTeとLi:Pを同時に加熱して蒸発させ、p-ZnTe:Li、P薄膜を10オングストローム成膜した。さらにN型半導体層33としてZnSeを電子線加熱によって蒸発させ、n-ZnSe薄膜を10オングストローム成膜した。これを250回繰り返して膜厚約5000オングストロームの多層薄膜積層体量子井戸発光層34を形成した。続いて、MnO₂粉末を樹脂とシンナーとの混合液に分散させた塗料をスプレー法を用いて塗布、乾燥させ、抵抗率が $1.5 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ で膜厚が20 μm の電流制限層29を形成し、その上に陰極側電極35として、Al（アルミニウム）を電子ビーム蒸着法で1 μm の膜厚で成膜した。このようにして作製されたQWDは、ITOを陽極側電極、Alを陰極側電極にして電圧を印加すると、緑色の発光が得られた。従来の電流制限層がないQWDの場合には、接合構造が多数存在するので高電界で発光させねばならず、その様な高電界下では破壊を起こすことが多かったが、本実施例では、電流制限層の効果により、全く破壊が起こらなかった。

【0022】実施例3

透明なガラス基板（商品名corning 7059ガラス）30上に、透明電極31としてITOを反応性スパッタ法を用いて約500nmの厚さに成膜した後、フォトリソグラフィ法により1mm当り5本のピッチでストライプ状にパターニングした。その上に前記TADからなる正孔輸送層32を蒸着法により成膜した。その後正孔輸送層32の上に、PEとNSDとANの蛍光体の混合物からなる発光層33を蒸着法により形成した。さらにその上にPBDからなる電子輸送層34を蒸着法により成膜した。続いて、MnO₂粉末を樹脂とシンナーとの混合液に分散させた塗料をスプレー法を用いて塗布し、乾燥させ、抵抗率が $1.5 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ で膜厚が10 μm の電流制限層29を形成し、最後に陰極側電極として、MgAl（マグネシウムアルミニウム合金）電極35を電子ビーム蒸着法で1 μm の膜厚で成膜し、さらにフォトリソグラフィ法によってパターニングすることによってドットマトリックス型の有機EL素子を作成した。駆動は、通常、透明電極31を陽極、MgAl電極35を陰極とし、直流のパルス電圧を印加させることによって行う。電子はMgAl電極から電子輸送層を通して、また、正孔は、透明電極から正孔輸送層を通して、いずれも発光層に注入され、発光層内で励起子を生成する。発生した励起子は、さらに発光層内の再結合中心を介して再結合し発光が生ずる。この有機ELでは従来の技術では生じていた破壊が全く生じなかった。

【0023】

【発明の効果】本発明によれば、電流集中による破壊現象を防ぐことが出来る。そのため発光素子としての信頼性が高くなる。また発光素子の製作歩留が向上する。

【図面の簡単な説明】

7

8

【図1】本発明の実施例1で示されるLEDの一部断面図

【図2】本発明の実施例2で示されるQWDの一部断面図

【図3】本発明の実施例3で示される有機ELの一部断面図

【図4】従来技術のLEDの一部断面図

【図5】従来技術のQWDの一部断面図

【図6】従来技術の有機ELの一部断面図

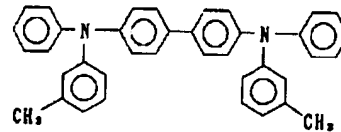
【図7】QWDの多層薄膜周期構造に電界がかかっている場合のエネルギー準位と波動関数が局在化した様子を説明する図

【符号の説明】

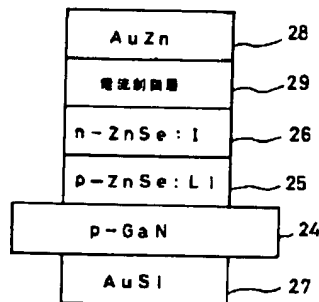
- 1 n-GaP:SからなるN型基板
- 2 N型半導体層n-GaP:Te
- 3 P型半導体層p-GaP:Zn, O
- 4 陰極
- 5 陽極
- 6 GaAs基板
- 7 ZnSe層
- 8 ZnTe層
- 9 多層薄膜積層体量子井戸発光層
- 10 陰極
- 11 陽極
- 12 ガラス基板
- 13 透明電極
- 14 正孔輸送層

- 15 発光層
- 16 電子輸送層
- 17 上部電極
- 18 価電子帯の頂
- 19 仮想の価電子帯頂
- 20 正孔の波動関数
- 21 導電帯の底
- 22 仮想の導電帯底
- 23 電子の波動関数
- 24 p-GaNからなるN型基板
- 25 p-ZnSe:Li層
- 26 n-ZnSe:I層
- 27 AuSi層
- 28 AuZn層
- 29 電流制限層
- 30 ガラス基板
- 31 透明電極
- 32 TADからなる正孔輸送層
- 33 PEとNSDとANとからなる発光層
- 34 PBDからなる電子輸送層
- 35 MgAl電極

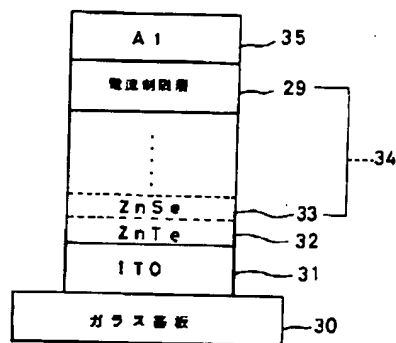
【化5】



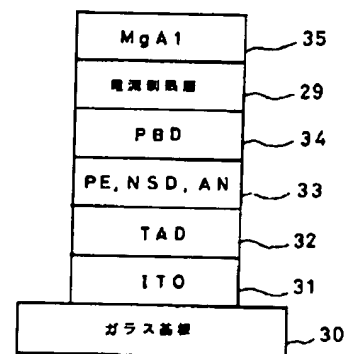
【図1】



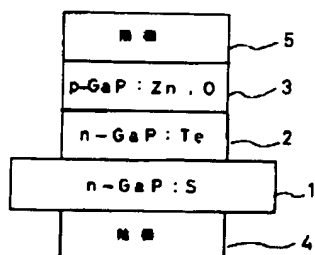
【図2】



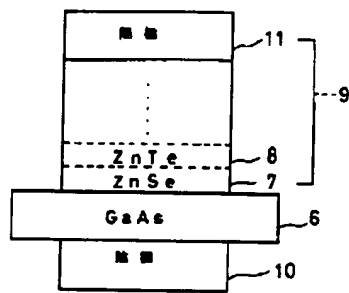
【図3】



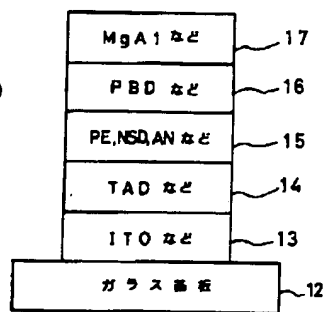
【図4】



【図5】



【図6】



【図7】

